

ALEKSANDRA  
B. NASTASOVIĆ<sup>1</sup>  
ANTONIJE E. ONJIA<sup>2</sup>  
SLOBODAN K. MILONJIĆ<sup>2</sup>  
SLOBODAN M. JOVANOVIĆ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>IHTM-Centar za hemiju,  
Beograd

<sup>2</sup>Institut za nuklearne nauke  
"Vinča", Beograd

<sup>3</sup>Tehnološko-metalurški fakultet,  
Beograd

NAUČNI RAD

541.64.004.12:543.544.3

## PRIMENA INVERZNE GASNE HROMATOGRAFIJE ZA KARAKTERIZACIJU POLIMERA

*U okviru rada prikazane su mogućnosti korišćenja inverzne gasne hromatografije (IGC) za karakterizaciju polimera. Umreženi makroporozni kopolimer glicidilmetakrilata, GMA, i etilenglikoldimetakrilata, EGDMA, poli (GMA-co-EGDMA) sintetizovan je suspenzionom kopolimerizacijom, a zatim modifikovan reakcijom sa etilendiaminom. Uzorcima polaznog i modifikovanog kopolimera, poli(GMA-co-EGDMA)-en, su pri nultoj prekrivenosti određeni termodinamički parametri adsorpcije, disperzivna komponenta slobodne površinske energije i kiselo/bazna svojstva.*

Za izučavanje adsorpcionih svojstava čvrstih površina u sistemima gas/čvrsto mogu se primenjivati različite tehnike. Pouzdanost, jednostavnost i relativno brzo dobijanje podataka, kao i činjenica da inverzna gasna hromatografija (IGC) istovremeno daje više podataka o fizičko-hemijskim karakteristikama polimera od bilo koje pojedinačne metode, nameću zaključak da ova metoda ima potencijal da dopuni istraživanja u oblasti polimera. zameni neku od postojećih za karakterisanje polimera. Za razliku od gasne hromatografije kod koje se kroz kolonu sa poznatim karakteristikama (stacionarna faza, adsorbent) propuštaju supstance nepoznatih karakteristika ili smeše supstanci (mobilna faza, adsorbati), u slučaju IGC se kroz kolonu čije punjenje predstavlja stacionarna faza čije se karakteristike ispituju, propuštaju supstance poznatih karakteristika (test supstance) (slika 1).

U literaturi je opisana primena inverzne gasne hromatografije za ispitivanje površinskih svojstava različitih materijala, kao što su ugljeni materijali [2], neorganske soli [3], neorganski oksidi [4], polimeri [5]. Na osnovu vremena zadržavanja (retencionih vremena) i izgleda hromatografskih vrhova (pikova) dobijenih pomoću IGC tehnike mogu se izračunati termodinamički parametri adsorpcije, parametri interakcije polimer-rastvarač, mešljivost polimera, temperatura prelaska u staklasto stanje, adsorpcione izoterme, kiselo-bazna svojstva površine polimera, koeficijenti difuzije u amorfim polimerima, itd. Merjenja se kod IGC mogu vršiti u uslovima beskonačnog razblaženja (IGC pri nultoj prekrivenosti) i konačne prekrivenosti. U uslovima beskonačnog ra-

### Gasna hromatografija



### Inverzna gasna hromatografija



Slika 1. Princip rada gasne i inverzne gasne hromatografije [1].  
Figure 1. The principle of gas chromatography and inverse gas chromatography [1].

zblaženja mala količina pare adsorbata se ubacuje u kolonu, adsorbat ostvaruje interakcije sa aktivnim mestima na površini adsorbenta, pri čemu se interakcije između samih molekula adsorbata mogu zanemariti. Iz podataka o retencionim vremenima pojedinih adsorbata izračunavaju se termodinamički parametri adsorpcije (entalpija, entropija i promena slobodne energije adsorpcije, disperzivna površinska slobodna energija adsorpcije i kiselo-bazna svojstva površine). Podaci dobijeni ispitivanjem pri konačnoj prekrivenosti koriste se za opisivanje površinskih svojstava adsorbenta (adsorpcione izoterme, specifična površina, raspodela adsorpcione energije, izosterična toplota adsorpcije).

U okviru ovog rada će na primeru određivanja površinskih karakteristika umreženog makroporoznog kopolimera glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata, poli(GMA-co-EGDMA) i kopolimera modifikovanog reakcijom sa etilendiaminom, poli(GMA-co-EGDMA)-en, biti prikazane neke od mogućnosti koje IGC pruža u karakterizaciji polimera.

Adresa autora: A.B. Nastasović, IHTM-Centar za hemiju,  
Studentski trg 12-16, 11001 Beograd, Srbija

E-mail: [anastaso@helix.chem.bg.ac.yu](mailto:anastaso@helix.chem.bg.ac.yu)

Rad primljen: Septembar 24, 2007.

Rad prihvaćen: Novembar 19, 2007.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Sinteza poli(GMA-co-EGDMA)

Dva uzorka umreženog makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA) sintetizovana su suspenzionom kopolimerizacijom [6]. Monomerna faza (79,7 g) koju sačinjavaju smeša monomera (20,7 g GMA i 13,8 g EGDMA), azobisisobutironitril (AIBN) kao inicijator (0,8 g) i 45,2 g inertne komponente (40,7 g cikloheksanola i 4,5 g tetradekanola za uzorak SGE-10/14, odnosno 36,2 g cikloheksanola i 9,0 g tetradekanola za uzorak SGE-20/14) suspendovana je u vodenoj fazi koja se sastoji od 240,0 g vode i 2,4 g polivinilpirolidona (PVP, Fluka). Kopolimerizacija je izvođena 2 h pri temperaturi od 70 °C i 6 h pri temperaturi od 80 °C, uz brzinu mešanja od 200 obrt./min. Čestice kopolimera su zatim isprane vodom i etanolom, ostavljene u etanolu 12 h, profiltrirane i sušene pri temperaturi od 40 °C do konstantne mase. Inertna komponenta je iz sintetizovanog kopolimera uklonjena ekstrakcijom sa etanolom u Soxhletovom (-Soxstlet) aparatu, u trajanju od 24 časa. U oznaci uzorka slovo S označava suspenzionu kopolimerizaciju, a slova G i E monomere (GMA i EGDMA). Prvi broj u oznaci uzorka predstavlja maseni udeo alifatskog alkohola u inertnoj komponenti, a drugi – broj C-atoma u alifatskom alkoholu. Za dalja ispitivanja je korišćena frakcija sa česticama dimenzija  $150 < D < 500 \mu\text{m}$ .

### Modifikovanje poli(GMA-co-EGDMA) etilendiaminom

Za reakciju sa etilendiaminom, 4,0 g uzorka poli(GMA-co-EGDMA), 10,0 g etilendiamina i 100 cm<sup>3</sup> toluena zagrevano je 6 h pri temperaturi od 80 °C. Funkcionalizovani uzorci su filtrirani, oprani etanolom, osušeni i označeni sa SGE-10/14-en i SGE-20/14-en (-en označava uzorak funkcionalizovan sa etilendiaminom, EDA) [7].

### Određivanje adsorpcionih svojstava umreženih makroporoznih kopolimera metodom inverzne gasne hromatografije

Za određivanje adsorpcionih svojstava sintetizovanih uzoraka makroporoznog kopolimera korišćen je gasni hromatograf (Hewlett Packard model 5890 Series II), sa plameno-jonizacionim detektorom (FID). Uzorci makroporoznog kopolimera su upakovani u hromatografske kolone (dužine 50 cm i unutrašnjeg prečnika 2,2 mm). Kondicioniranje kolone je izvođeno u struji azota protoka 5,0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> i temperaturi od 363 K, u toku 24 h. Posle kondicioniranja vršena su merenja sorpcije sa protokom N<sub>2</sub> u opsegu 24,0–28,0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, u temperaturnom opsegu od 333 do 413 K, sa temperaturama injektora 220 i 250 °C. Retenciono vreme supstance koja se ne zadržava u

koloni određivano je merenjem retencije metana (CH<sub>4</sub>). U toku IGC merenja protok N<sub>2</sub> je održavan konstantnim, merena je sobna temperatura, barometarski pritisak i pritisak na ulazu kolone. Svako unošenje (injektiranje) adsorbata je ponavljano nekoliko puta pri istim eksperimentalnim uslovima.

U cilju dobijanja informacija o jačini i tipu interakcija između makroporoznog kopolimera (polaznog i modifikovanog sa EDA) i gasne mobilne faze, za ispitivanje inverznom gasnom hromatografijom su izabrani adsorbati različite hemijske strukture i polarosti, *n*-alkani, cikloheksan, benzen, dietiletar (DEE), tetrahidrofuran (THF), etilacetat (EtAc) i hloroform (CHCl<sub>3</sub>). Izbor adsorbata je načinjen tako da oni predstavljaju tri grupe interakcija sa kopolimerom: nepolarne, dipol-dipol i polarne.

Kod merenja pri nultoj pokrivenosti FID je održavan na maksimumu osetljivosti, a ubacivane su beskonačno male količine pare 10 test supstanci (adsorbata) koje je moguće detektovati. Za proračun fizičko-hemijskih parametara iz IGC podataka korišćen je poseban program napisan u Mathcad 2000 (MathSoft, Inc.).

## REZULTATI I DISKUSIJA

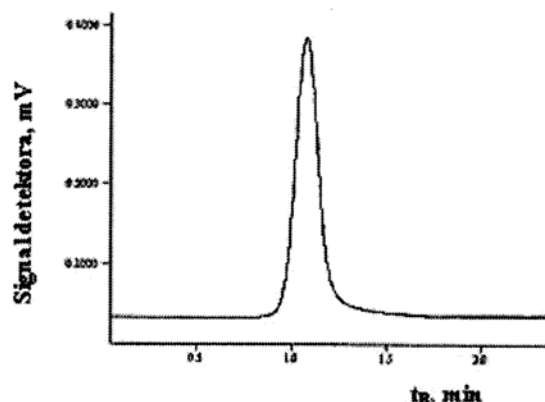
### IGC pri nultoj pokrivenosti

#### Entalpija i entropija adsorpcije

Detaljan pregled teorijskih postavki koje povezuju IGC podatke sa površinskim svojstvima čvrstih materijala razvijen je dugi niz godina i može se naći u literaturi [8,9].

Termodinamički parametri adsorpcije (promena entalpije, entropije i slobodne energije adsorpcije, disperzivna površinska slobodna energija adsorpcije i kiselo-bazna svojstva površine) u sistemu gas/čvrsto određeni su u uslovima beskonačnog razblaženja adsorbata, odnosno nulte pokrivenosti (Henrijeva oblast), tako da su interakcije između molekula adsorbata zanemarljive. Ilustracije radi, na slici 2 je prikazan tipičan izgled simetričnog pika dobijenog prilikom injektiranja male količine pare *n*-pentana na uzorku poli(GMA-co-EGDMA). Dobro definisani simetrični pikovi i reproduktivna retenciona zapremina za veći broj injektovanja malih količina pare adsorbata u kolonu, potvrđuju da su ispitivanja vršena u linearnom delu adsorpcione izoterme.

Retenciona vremena za 10 adsorbata određena su pomoću IGC za uzorke umreženog makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA) (SGE-10/14 i SGE-20/14), kao i modifikovanog poli(GMA-co-EGDMA)-en (SGE-10/14-en i SGE-20/14-en), u temperaturnom opsegu 333–363 K. Termodinamički parametri adsorpcije organskih supstanci na uzorku kopolimera koji se nalazio u hromatografskoj koloni dobijeni su iz retencionih zapremina,  $V_N$  (cm<sup>3</sup>), izračunatih iz jednačine [8,9]:



Slika 2. Hromatografski pik dobijen pri injektovanju *n*-penta-  
na na uzorku SGE-20/14, pri  $T = 303$  K.

Figure 2. Profile of the chromatographic peak of *n*-pentane on  
SGE-20/14, at 303 K.

$$V_N = (t_R - t_0) F_f \left( \frac{T}{T_f} \right) \left( \frac{p_0 - p_w}{p_0} \right) j \quad (1)$$

gde je:  $j$  – Džeims–Martinov korekcionni faktor [9],  $F_f$  – protok gasa nosača kroz kolonu,  $T_f$  – sobna temperatura,  $T$  – temperatura kolone,  $p_0$  – pritisak na izlazu iz kolone,  $p_w$  – pritisak vodene pare na  $T_f$ ,  $t_0$  – retenciono vreme supstance koja se ne zadržava u koloni (npr. metan),  $t_R$  – retenciono vreme adsorbata.

Retencione zapremine su izračunate za sve korišćene adsorbate i uzorke. Ilustracije radi, u tabeli 1 su prikazane vrednosti retencionih zapremina za uzorke SGE-10/14 i SGE-10/14-en. Zapaženo je da usled hemijske modifikacije sa etilendiaminom, dolazi do različitog hromatografskog ponašanja poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en, odnosno, skraćivanja retencionih vremena kod modifikovanih uzoraka [5].

Korišćenjem dobijenih vrednosti za retencione zapremine,  $V_N$ , promena slobodne energije adsorpcije,  $\Delta G_a^0$ , izračunata je iz sledeće jednačine:

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln \left( \frac{K_s p_{s,g}}{\Pi_s} \right) \quad (2)$$

gde je:  $K_s$  – koeficijent raspodele za organske supstance između stacionarne i mobilne faze,  $p_{s,g}$  – pritisak pare adsorbata pod standardnim uslovima,  $\Pi_s$  – dvodimenzionalni površinski pritisak gasa na standardnim uslovima. Vrednosti promene standardne slobodne energije adsorpcije za uzorke SGE-10/14 i SGE-10/14-en takode su prikazane u tabeli 1.

Vrednosti koeficijentata raspodele,  $K_s$ , izračunate su pomoću jednačine:

$$K_s = \frac{V_N}{m S_{a,N_2}} \quad (3)$$

gde je:  $m$  – masa adsorbenta u koloni,  $S_{a,N_2}$  – specifična površina adsorbenta dobijena iz adsorpcionih izoterma azota pomoću BET jednačine.

Tabela 1. Retencione zapremine,  $V_N$ , i vrednosti  $\Delta G_a^0$  za korišćene adsorbate na uzorcima SGE-10/14 i SGE-10/14-en [10,11].

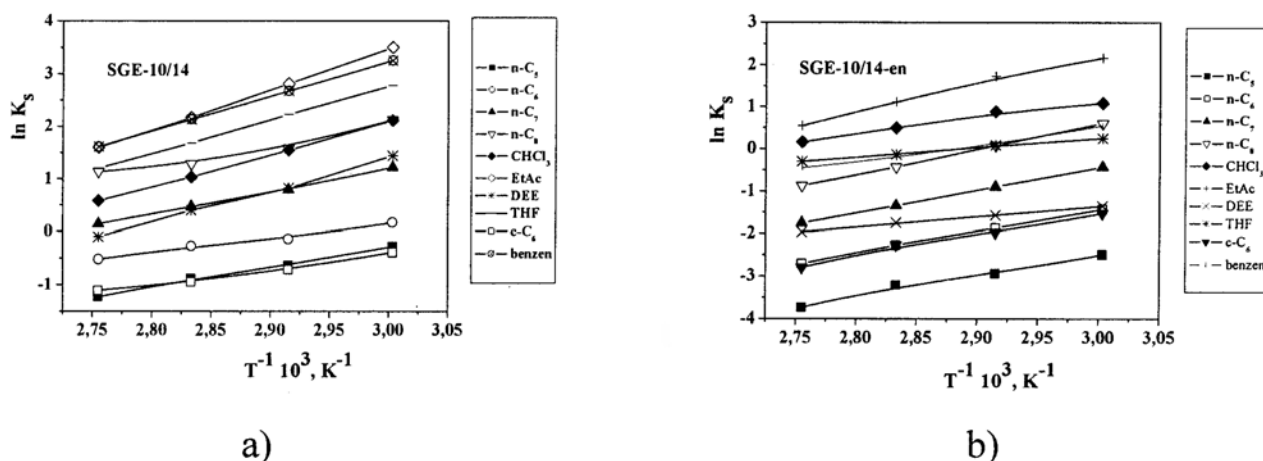
Table 1. Retention volumes,  $V_N$ , and  $\Delta G_a^0$  values for test adsorbates on SGE-10/14 and SGE-10/14-en [10,11].

Adsorbat	$T, K$	$V_N, \text{cm}^3$		$-\Delta G_a^0, \text{kJ/mol}$	
		SGE-10/14	SGE-10/14-en	SGE-10/14	SGE-10/14-en
<i>n</i> -Pentan	333	27,811	3,458	15,00	8,87
	343	19,684	2,219	14,46	7,87
	353	15,261	1,702	14,14	7,32
	363	10,847	1,002	13,51	5,93
<i>n</i> -Heksan	333	43,612	9,942	16,24	11,79
	343	32,014	6,435	15,85	10,91
	353	28,090	4,311	15,93	10,05
	363	21,920	2,795	15,62	9,03
<i>n</i> -Heptan	333	124,517	27,233	19,15	14,58
	343	81,333	17,085	18,51	13,69
	353	59,276	10,890	18,12	12,77
	363	42,485	7,221	17,63	11,89
<i>n</i> -Oktan	333	308,448	76,945	21,66	17,46
	343	179,104	45,709	20,76	16,49
	353	132,930	27,225	20,49	15,46
	363	114,800	17,469	20,63	14,56
$\text{CHCl}_3$	333	304,701	124,064	21,63	18,78
	343	173,180	102,069	20,66	18,79
	353	103,502	69,197	19,76	18,20
	363	65,995	49,380	18,96	17,69
EtAc	333	1,225e+3	363,977	25,48	21,76
	343	614,531	235,424	24,28	21,17
	353	321,298	128,184	23,08	20,00
	363	181,939	72,906	22,02	18,87
DEE	333	155,810	10,807	19,77	12,02
	343	83,574	8,645	18,59	11,75
	353	54,834	7,260	17,89	11,58
	363	33,224	5,823	16,89	11,24
THF	333	596,450	53,819	23,49	16,47
	343	341,837	45,925	22,60	16,51
	353	198,857	36,754	21,67	16,34
	363	122,724	31,212	20,83	16,31
Cikloheksan	333	24,966	9,078	14,70	11,541
	343	18,093	5,769	14,22	10,595
	353	14,314	4,311	13,95	10,049
	363	12,237	2,562	13,87	8,763
Benzen	333	955,410	72,623	27,79	17,30
	343	533,756	46,819	23,87	16,57
	353	310,287	33,804	22,98	16,09
	363	185,141	26,660	22,07	15,83

Promena standardne entalpije adsorpcije,  $\Delta H_a^0$ , odgovara nagibu prave linije, odnosno zavisnosti  $\ln K_s - T^{-1}$ :

$$\frac{d(\ln K_s)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_a^0}{R} \quad (4)$$

Na slici 3 su prikazane zavisnosti  $\ln K_s - T^{-1}$  korišćenih adsorbata na uzorcima SGE-10/14 i SGE-10/14-en.



Slika 3. Zavisnost  $\ln K_s$  u funkciji  $1/T$  za sve korišćene adsorbate pri adsorpciji na: (a) SGE-10/14 i (b) SGE-10/14-en.  
Figure 3. Plots of  $\ln K_s$  vs.  $1/T$  for indicated adsorbates with samples (a) SGE-10/14 and (b) SGE-10/14-en.

Znajući vrednosti za  $\Delta H_a^0$  i  $\Delta G_a^0$ , promena standardne entropije adsorpcije,  $\Delta S_a^0$ , se dobija iz relacije:

$$\Delta S_a^0 = \frac{\Delta H_a^0 - \Delta G_a^0}{T} \quad (5)$$

Termodinamički parametri adsorpcije korišćenih adsorbata ( $\Delta H_a^0$  i  $\Delta S_a^0$  u uslovima beskonačnog razblaženja za uzorak SGE-10/14 prikazani su u tabeli 2, kao i vrednosti promene entalpije kondenzacije,  $\Delta H_L$ , korišćenih adsorbata, koje su uzete iz literature [12]. Pokazalo se da su izračunate vrednosti  $-\Delta H_a^0$  za seriju *n*-alkana veće za modifikovane uzorke SGE-10/14-en i SGE-20/14-en, nego za odgovarajuće nemodifikovane uzorke, što ukazuje da hemijski modifikovani uzorci ostvaruju jače interakcije sa *n*-alkanima [10,11]. Suprotno tome, prema vrednostima  $-\Delta H_a^0$ , uzorci polaznog poli(GMA-co-EGDMA) kopolimera (SGE-10/14 i SGE-20/14) ostvaruju jače interakcije sa hloroformom, etilacetatom, dietiletom, tetrahidrofuranom i benzenom, od uzoraka modifikovanih sa etilendiaminom.

Tabela 2. Promena standardne entalpije  $\Delta H_a^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) i entropije  $\Delta S_a^0$  ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) adsorbata na uzorku SGE-10/14, u temperaturnom opsegu 333–363 K.

Table 2.  $\Delta H_a^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) and  $\Delta S_a^0$  ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) values for listed adsorbates on SGE-10/14, in temperature range 333–363 K.

Adsorbat	$-\Delta H_a^0$ , $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_a^0$ , $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$-\Delta H_L$ , $\text{kJ mol}^{-1}$
n-Pentan	30,96	47,9	26,75
n- Heksan	22,50	18,9	31,73
n- Heptan	35,97	50,6	36,66
n-Oktan	34,64	39,5	41,53
CHCl <sub>3</sub>	51,56	9,00	31,40
EtAc	64,23	116,4	35,69
DEE	51,40	95,2	27,37
THF	53,15	89,1	32,16
Cikloheksan	24,54	29,7	29,97
Benzen	54,96	90,4	30,72

### Disperzivna komponenta slobodne površinske energije

Promena slobodne energije adsorpcije,  $\Delta G_a^0$ , može se posmatrati kao zbir energija koje potiču od disperzivne komponente (Londonovih i Vandervalsovih sila) i specifične komponente (Luisovih kiselobaznih interakcija i vodoničnih veza) [13]. Kada su adsorbati *n*-alkani, ukupna  $\Delta G_a^0$  se sastoji samo od disperzivnih interakcija. U tom slučaju nagib pravih  $\Delta G_a^0 - n_c$  (slika 4) predstavlja priraštaj slobodne adsorpcione energije jedne metilenske grupe,  $\Delta G_{CH_2}^0$ , koji se dalje koristi za izračunavanje disperzivne komponente slobodne površinske energije,  $\gamma_s^d$ .

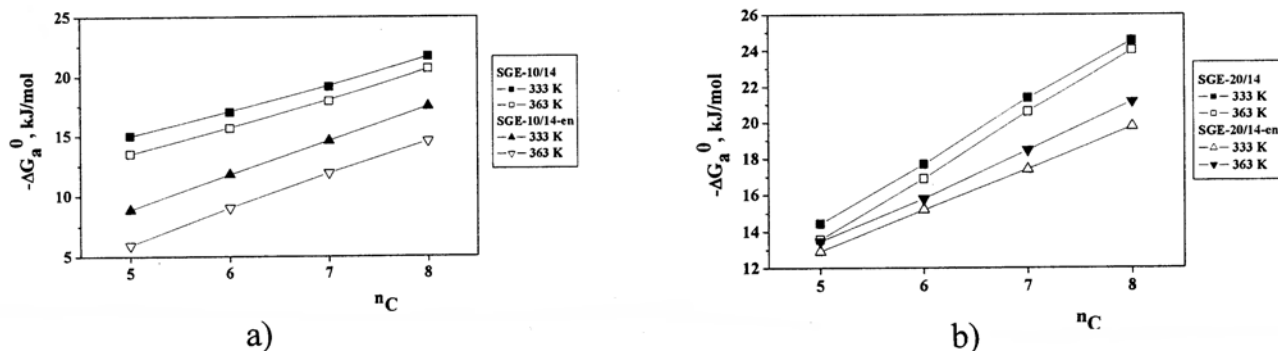
Disperzivna komponenta slobodne površinske energije,  $\gamma_s^d$  predstavlja izuzetno važan parametar koji opisuje mogućnost površine čvrstog materijala da sa drugim supstancama uspostavlja nepolarne interakcije. Površinske karakteristike čvrstih polimera bitno utiču na njihova adhezivna svojstva, kvašljivost, permeabilnost, koroziona svojstva i biokompatibilnost. Za izračunavanje disperzivne komponente slobodne površinske energije,  $\gamma_s^d$ , koristi se sledeća jednačina [14]:

$$\gamma_s^d = \frac{\Delta G_{CH_2}^0}{4\gamma_{CH_2} N_A^2 a_{CH_2}} \quad (6)$$

gde su:  $\gamma_{CH_2}$  – površinska energija metilenske grupe,  $a_{CH_2}$  – površina adsorbovane metilenske grupe,  $N_A$  – Avogadrov broj.

U tabeli 3 date su vrednosti  $\gamma_s^d$  za adsorpciju *n*-alkana na poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en.

Vrednosti  $\gamma_s^d$  za uzorke SGE-10/14 i SGE-10/14-en i SGE-20/14-en, pri temperaturi od 60 °C (333 K) iznose 30,1; 46,9 i 38,2  $\text{mJ m}^{-2}$ , redom i bliske su vrednostima iz literature nadenim za neprovodne polimere [15,19].



Slika 4. Zavisnost  $\Delta G_a^0$  od broja C-atoma za  $n$ -alkane pri temperaturi od 333 i 363 K za uzorke SGE-10/14 i SGE-10/14-en (a) i SGE-20/14 i SGE-20/14-en (b).

Figure 4. Variation of  $\Delta G_a^0$  vs. number of carbon atoms of  $n$ -alkanes at 333 and 363 K on samples SGE-10/14 i SGE-10/14-en (a) and SGE-20/14 i SGE-20/14-en (b).

Tabela 3. Vrednosti disperzivne komponente slobodne površinske energije,  $\gamma_s^d$ , za uzorke poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en.

Table 3. Dispersive component of the free surface energy,  $\gamma_s^d$  (mJ m<sup>-2</sup>) for poli(GMA-co-EGDMA) and poli(GMA-co-EGDMA)-en.

T, K	$\gamma_s^d$ , mJ m <sup>-2</sup>			
	SGE-10/14	SGE-20/14	SGE-10/14-en	SGE-20/14-en
333	30,14	46,91	71,03	38,24
343	27,19	48,11	67,86	35,99
353	26,91	43,88	65,14	30,60
363	28,12	42,17	62,70	28,10

Izuzetak je uzorak SGE-20/14-en kod koga je nađena viša vrednost od 71,0 mJ m<sup>-2</sup>. Ilustracije radi, u tabeli 4 dati su komparativni podaci za disperzivnu komponentu slobodne površinske energije,  $\gamma_s^d$ , za odabrane homopolimere i kopolimere.

Tabela 4. Vrednosti disperzivne komponente slobodne površinske energije,  $\gamma_s^d$ , za odabrane homopolimere i kopolimere\*.

Table 4. Dispersive component of the free surface energy,  $\gamma_s^d$  for selected homopolymers and copolymers.

Polimeri	$\gamma_s^d$ mJ m <sup>-2</sup>	Temperatura, K (°C)	Referenca
PEO	11	350 (77)	16
PVC	31	321 (48)	17
PMMA	38,8	320 (47)	18
P(MMA-co-EGDMA)	53,9	338 (65)	19
PpyCl	144	321 (48)	18
PANI-EB	29,1	413 (140)	20
PANI-HE BSA	74,3	403 (130)	20
PSf	34,9	383 (110)	21

\*PEO – poli(etilenoksid), PVC – poli(vinilhlorid), PMMA – poli(metilmetakrilat), P(MMA-co-EGDMA) – kopolimer metilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata, PpyCl – poli(pirrol) dopovan sa Cl, PANI – poli(anilin), PANI-EB – PANI-emeraldin baza, nepro-

### Kiselo-bazna svojstva površine kopolimera

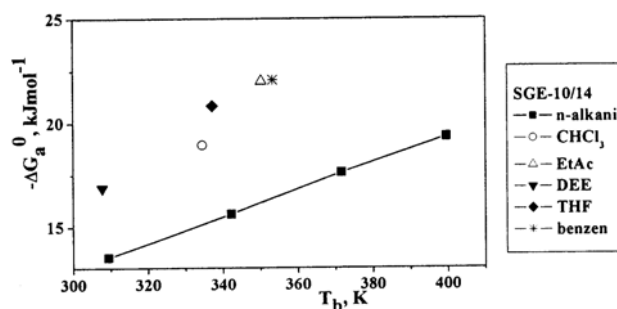
Poznavanje kiselo-baznih svojstava površine polimera, kao i mogućnosti njihove izmene hemijskim modifikacijama od velikog je značaja jer bitno određuje primenu polimera [19]. Prisustvo kiselih i baznih centara na površini polimera povećava mogućnost specifičnih međumolekulskih interakcija sa rastvaračima, plastifikatorima, drugim polimerima ili puniocima, što je, između ostalog, od posebnog značaja za pravljenje kompozita i blendi.

Specifična komponenta slobodne energije adsorpcije,  $\Delta G_a^S$ , koja odgovara kiselo/baznim interakcijama na čvrstoj površini predstavlja razliku na ordinati između tačke za specifičan polarni adsorbat i referentnog  $n$ -alkana koji ima istu temperaturu ključanja,  $T_b$ , što se može opisati sledećom jednačinom [22]:

$$\Delta G_a^S = RT \ln \left( \frac{V_N}{V_n^{ref}} \right) \quad (7)$$

gde je:  $V_N^{ref}$  – retenciona zapremina odgovarajućeg  $n$ -alkana.

Korišćenjem vrednosti za  $\Delta G_a^S$  nacrtana je zavisnost  $\Delta G_a^S/T - T^{-1}$  (Vanthofov dijagram). Iz nagiba



Slika 5. Zavisnosti  $\Delta G_a^S$  od  $T_b$  za uzorak SGE-10/14-en za naznačene adsorbate, pri temperaturi od 363 K.

Figure 5. Plots of  $\Delta G_a^S$  versus  $T_b$  for SGE-10/14-en sample, at 363 K.

pravih su izračunate vrednosti specifične komponente promene entalpije adsorpcije,  $\Delta H_a^S$ . Slika 5 prikazuje zavisnost  $\Delta G_a^S - T_b$  za uzorak SGE-10/14-en. Vrednosti  $\Delta G_a^S$  za polarne molekule nalaze se iznad linije normalnih alkana ( $n$ -pentan do  $n$ -oktana), što ukazuje na sposobnost površine da specifično reaguje i sa jakim kiselinama (hloroform) i bazama (tetrahidrofuran).

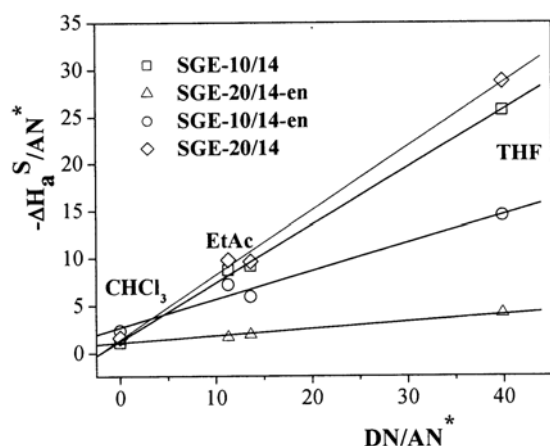
Kao mera kiselosti i baznosti površine najčešće se koristi odnos  $K_D/K_A$ . Donorski parametar,  $K_D$ , opisuje sposobnost površine da ostvaruje međumolekulske interakcije sa elektron donorima (Luisove baze). Akceptorski parametar,  $K_A$ , ukazuje na sposobnost površine da ostvaruje međumolekulske interakcije sa elektron akceptorima (Luisove kiseline). Ukoliko je  $K_D/K_A > 1$  površina se smatra baznom, dok za  $K_D/K_A < 1$  na površini dominiraju kisele funkcionalne grupe.

Vrednosti akceptorskog parametra,  $K_A$ , i donorskog parametra,  $K_D$ , za uzorke poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en dobijene su iz nagiba i odsečka pravolinijske zavisnosti  $\Delta H_a^S/AN^*$  od  $DN/AN^*$  (slika 6) [23]:

$$\frac{-\Delta H_a^S}{AN^*} = \frac{DN}{AN^*} K_A + K_D \quad (8)$$

U jednačini  $DN$  i  $AN^*$  označavaju Gutmanove elektron donorsko-akceptorske brojeve adsorbata, a  $\Delta H_a^S$  promenu entalpije adsorpcije [24].

Izračunate vrednosti odnosa  $K_D/K_A$  prikazane u tabeli 5, ukazuju da uzorci SGE-10/14 i SGE-20/14 imaju slabo bazni karakter. Uzorci modifikovani sa etilendiaminom imaju izraženiji bazni karakter koji se ogleda u višim vrednostima odnosa  $K_D/K_A$ , koji za uzorke SGE-10/14-en i SGE-20/14-en iznose 8,95 i 14,58; respektivno. Naime, usled činjenice da su hemijskom modifikacijom u poli(GMA-co-EGDMA)-



Slika 6. Zavisnosti  $-\Delta H_a^S/AN^*$  od  $DN/AN^*$  za poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en.

Figure 6. Plots of  $-\Delta H_a^S/AN^*$  versus  $DN/AN^*$  for poli(GMA-co-EGDMA) and poli(GMA-co-EGDMA)-en.

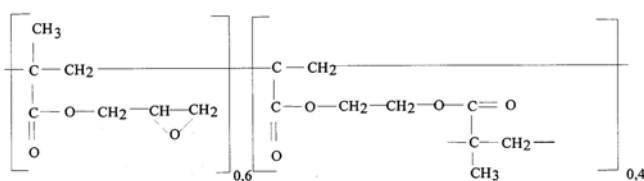
Tabela 5. Kiselo-bazni parametri ispitivanih uzoraka.  
Table 5. Acid/base constants for investigated samples.

Uzorak	$K_D$	$K_A$	$K_D/K_A$
SGE-10/14	1,25	0,61	2,04
SGE-20/14	1,41	0,68	2,06
SGE-10/14-en	2,67	0,30	8,95
SGE-20/14-en	1,07	0,07	14,58

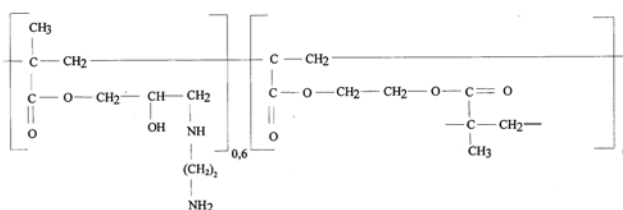
en uvedene elektron donorske grupe ( $-\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$  i  $-\text{OH}$ ) dolazi do povećanja vrednosti  $K_D$ , odnosno do povećanja baznosti modifikovanog kopolimera. Dobijeni rezultati su u potpunom skladu sa navodima iz literature prema kojima uvođenje amino, etarskih ili sulfo grupa u polimer dovodi do bitnog povećanja afiniteta za nukleofilne interakcije [19].

Takođe, zaključci o kiselo-baznom karakteru ispitivanih kopolimera su u skladu i sa funkcionalnim grupama prisutnim u poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en (šeme 1 i 2). Slabo bazna mesta u poli(GMA-co-EGDMA) su estarske grupe i epoksidne grupe u bočnim lancima. Slabo kiselost mesta u poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en predstavljaju H atomi u  $-\text{CH}_3$  i  $-\text{O}-\text{CH}_2$  grupama. Bazna mesta u poli(GMA-co-EGDMA)-en su estarske grupe u bočnom lancu, atomima O u hidroksilnoj grupi, kao i N atom u primarnim i sekundarnim amino grupama.

Za procenu kiselo-baznog karaktera površine, osim identifikacije kiselih i baznih grupa na osnovu hemijskog sastava polimera, moraju se uzeti u obzir dostupnost kiselih i baznih grupa, kao i sterne smetnje. U slučaju umreženih makroporoznih kopolimera, mora se voditi računa i o uticaju parametara porozne strukture, odnosno specifične površine i prečnika pora.



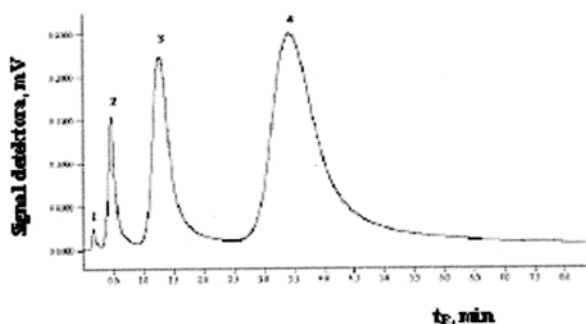
Šema 1. Struktura poli(GMA-co-EGDMA).  
Scheme 1. The structure of poli(GMA-co-EGDMA).



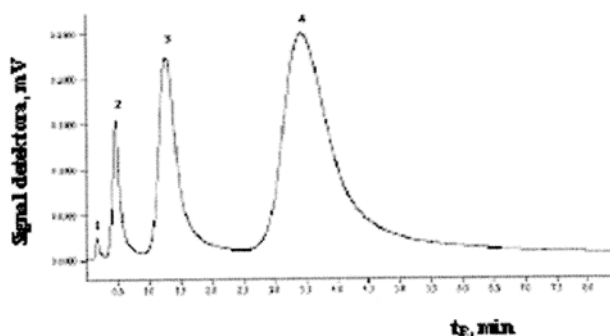
Šema 2. Struktura poli(GMA-co-EGDMA)-en.  
Scheme 2. The structure of poli(GMA-co-EGDMA)-en.

### Hromatografsko razdvajanje smeša na uzorcima poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en

Osnovni zahtev koji se postavlja pri razdvajanju smeša jeste da adsorpcija gasne smeše na čvrstoj fazi, s jedne strane, bude dovoljno intenzivna da omogući dobru raspodelu, a da, s druge strane, ne bude previše intenzivna, odnosno da ne onemogući efikasnu desorpciju. U literaturi je opisano više primera upotrebe polimera kao stacionarne faze u gasnoj hromatografiji, od kojih će ovde biti nabrojani samo neki. Porožni kopolimeri vinilpiridina i divinilbenzena sa različitim površinskim karakteristikama korišćeni su za razdvajanje smeše amina [25], dok su porozne fenol formaldehidne i melaminformaldehidne smole korišćene za razdvajanje smeša *n*-alkana i polarnih jedinjenja [26]. Ispitivanje separacionih svojstava makroporoznih kopolimera na bazi glicidilmetakrilata i njihovo korišćenje kao stacionarne faze za GC smeša *n*-alkana prvi je opisao Lukaš sa saradnicima, pri čemu je primećeno da retenciona vremena različitih adsorbata na poroznim kopolimerima kao stacionarnoj fazi u GC zavise od hemijske prirode i dimenzija mo-



Slika 7. Hromatogram smeše para *n*-pentana (1), *n*-heksana (2), *n*-heptana (3) i *n*-oktana (4) na uzorku SGE-10/14-en (temperatura kolone 333 K, protok azota 22,0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>).  
Figure 7. Chromatogram of *n*-pentane (1), *n*-hexane (2), *n*-heptane (3) and *n*-octane (4) vapour mixture on SGE-10/14-en (column temperature 333 K, N<sub>2</sub> flow rate 22.0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>).



Slika 8. Hromatogram smeše para *n*-pentana (1), *n*-heksana (2), *n*-heptana (3) i *n*-oktana (4) na uzorku SGE-20/14-en (temperatura kolone 333 K, protok azota 25,0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>).  
Figure 8. Chromatogram of *n*-pentane (1), *n*-hexane (2), *n*-heptane (3) and *n*-octane (4) vapour mixture on SGE-20/14-en (column temperature 333 K, N<sub>2</sub> flow rate 25.0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>).

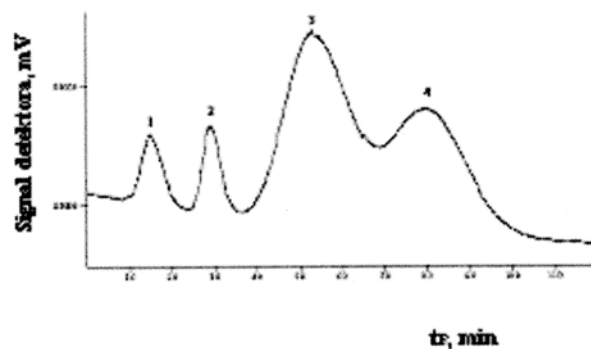
lekula adsorbata, kao i od parametara porozne strukture, preciznije, od raspodele veličina pora [27].

Rezultati dobijeni ispitivanjem površinskih svojstava makroporoznih uzoraka poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en ukazuju da bi mogli da se primene kao stacionarna faza u gasnoj hromatografiji. Usled toga je ispitano razdvajanje smeše ugljovodonika (*n*-pentan, *n*-heksan, *n*-heptan i *n*-oktan), kao i smeše etilacetata (EtAc), tetrahidrofurana (THF), dietiletra (DEE) i hloroforma (CHCl<sub>3</sub>) pomoću gasne hromatografije na uzorcima poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en. Razdvajanje smeše *n*-alkana na uzorcima umreženog makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA) (uzorci SGE-10/14 i SGE-20/14) pri datim eksperimentalnim uslovima nije bilo moguće. Za razliku od uzoraka polaznog kopolimera, uzorci poli (GMA-co-EGDMA) modifikovani sa etilendiaminom (SGE-10/14-en i SGE-20/14-en) pokazali su dobro razdvajanje smeše *n*-alkana (slike 7 i 8).

Retencija i rezolucija u razdvajanju smeše razlikuju se na uzorcima SGE-10/14-en i SGE-20/14-en. Pikovi u slučaju SGE-10/14-en su uži sa bržim eluiranjem, za manje od 4 minuta. U slučaju razdvajanja smeše *n*-alkana može se pretpostaviti da razlike u retencionim vremenima na uzorcima SGE-10/14-en i SGE-20/14-en zavise bitno od njihove porozne strukture (tj. parametara porozne strukture ovih uzoraka).

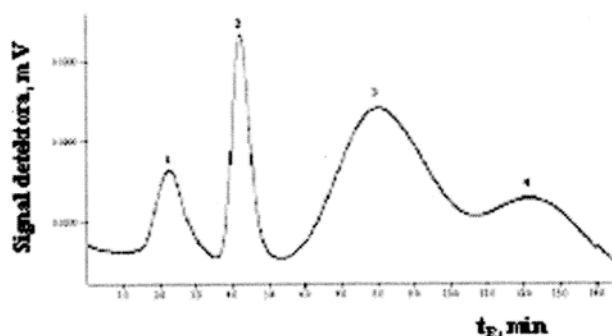
Zanimljivi rezultati su zapaženi kod razdvajanja smeše polarnih jedinjenja EtAc, DEE, THF i CHCl<sub>3</sub>. Na slikama 8 i 9 prikazani su hromatogrami smeše na uzorcima polaznih kopolimera, SGE-10/14 i SGE-20/14. Zapaža se da je razdvajanje lošije nego u slučaju smeše *n*-alkana. Pri datim eksperimentalnim uslovima nije bilo moguće razdvajanje smeše EtAc, DEE, THF i CHCl<sub>3</sub> na uzorcima poli(GMA-co-EGDMA) modifikovanim sa etilendiaminom, SGE-10/14-en i SGE-20/14-en.

Treba naglasiti da su dobijeni rezultati samo preliminarni i da ukazuju na mogućnost korišćenja



Slika 9. Hromatogram smeše para EtAc (1), DEE (2), CHCl<sub>3</sub> (3) i THF (4) na uzorku SGE-10/14 (temperatura kolone 363 K, protok azota 21,5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>).

Figure 9. Chromatogram of EtAc (1), DEE (2), CHCl<sub>3</sub> (3) and THF (4) vapour mixture on SGE-10/14 (column temperature 363 K, N<sub>2</sub> flow rate 21.5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>).



Slika 10. Hromatogram smeše para EtAc (1), DEE (2), CHCl<sub>3</sub> (3) i THF (4) na uzorku SGE-20/14 (temperatura kolone 363 K, protok azota 27,0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>).  
Figure 10. Chromatogram of EtAc (1), DEE (2), CHCl<sub>3</sub> (3) and THF (4) vapour mixture on SGE-20/14 (column temperature 363 K, N<sub>2</sub> flow rate 27.0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>).

poli(GMA-co-EGDMA) i poli(GMA-co-EGDMA)-en za razdvajanje smeša u gasnoj hromatografiji. Međutim, da bi se dobili oštrij pikovi, neophodno je izvršiti dodatne eksperimente i podesiti uslove razdvajanja.

#### LITERATURA

- [1] C. Levoguer, D. Butler, F. Thielmann, D. Williams, Surface Measurement Systems-Appl. Note 310, London, UK, 2000.
- [2] M. Nardin, H. Balard, E. Papirer, Carbon **28** (1990) 43.
- [3] A. Onjia, S. Milonjić, M. Todorović, C. Loos-Nešković, M. Fedoroff, D. Jones, Mater. Sci. Forum **183** (1998) 282.
- [4] A. Onjia, Sorpciona svojstva koloidnog hrom(III)-oksida, Doktorska disertacija, TMF Beograd, 2001.
- [5] O. Smisrod, J. E. Guillet, Macromolecules **2** (1969) 272.
- [6] S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, Mater. Sci. Forum **214** (1996) 155.
- [7] A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević, T. Novaković, React. Funct. Polym. **58** (2004) 139.
- [8] R.J. Laub, R.L. Pecsok, Physicochemical Applications of Gas Chromatography, Wiley Interscience, New York, 1978.
- [9] J.R. Conder, C.L. Young, Physicochemical Measurements of Gas Chromatography, Wiley Interscience, New York, 1979.
- [10] A. Nastasović, Sinteza, svojstva i primena makroporoznih kopolimera, Doktorska disertacija, TMF Beograd, 2004.
- [11] A.B. Nastasović, A. Onjia, S.K. Milonjić, S.M. Jovanović, Eur. Polym. J. **41** (2005)
- [12] V. Majer, V. Svoboda, Enthalpies of vaporization of organic compounds: A critical review, Data compilation, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985, p. 300.
- [13] F.M.J. Fowkes, Adhesion Sci. Technol. **1** (1987) 7.
- [14] G.M. Dorris, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci. **77** (1980) 353.
- [15] A. Voelkel, E. Andrzejewska, R. Maga, M. Andrzejewski, Polymer **37** (1996) 455.
- [16] Z. Y. Al-Saigh, Polymer **40** (1999) 3479.
- [17] M.M. Chehimi, M.L. Abel, C. Perruchot, M. Delamar, S.F. Lascelles, Synth. Met. **104** (1993) 51.
- [18] M.M. Chehimi, M.L. Abel, Z.J. Sahraoui, Adhesion Sci. Technol. **10** (1996) 287.
- [19] A.E. Onjia, S.K. Milonjić, N.N. Jovanović, S.M. Jovanović, React. Funct. Polym. **43** (2000) 269.
- [20] A. Al-Ghamdi, Z.Y. Al-Saigh, J. Chromatogr., A **969** (2002) 229.
- [21] F. Dieckmann, D. Pospiech, P. Uhlmann, F. Böhme, H.R. Kricheldorf, Polymer **40** (1999) 983.
- [22] D.J. Brookmann, D.T. Sawyer, Anal. Chem. **40** (1968) 106. F.M. Fowkes, Ind. Eng. Chem. **561** (1964) 40.
- [23] C. Saint-Flour, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci. **91** (1983) 69.
- [24] V. Gutmann, The donor-acceptor approach to molecular interactions, Plenum Press, New York, 1978.
- [25] A. Sugii, K. Harada, J. Chromatogr., A **178** (1970) 37.
- [26] J. Goworek, A. Deryio-Marczewska, W. Stefaniak, R. Kusak, Mater. Chem. Phys. **276** (2003) 77.
- [27] J. Lukaš, M. Bleha, F. Švec, J. Kalal, Angew. Makromol. Chem. **95** (1981) 129.

#### SUMMARY

#### APPLICATION OF INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY FOR POLYMER CHARACTERIZATION

(Scientific paper)

Aleksandra B. Nastasović<sup>1</sup>, Antonije E. Onjia<sup>2</sup>, Slobodan K. Milonjić<sup>2</sup>, Slobodan M. Jovanović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ICTM – Center for Chemistry, Belgrade, Serbia

<sup>2</sup>Institute for Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade, Serbia

<sup>3</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

The possibility of polymer characterization by inverse gas chromatography (IGC) was illustrated with the study of sorption properties of macroporous crosslinked poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate), PGME, synthesized by suspension copolymerization, and copolymer modified with ethylene diamine, PGME-en. The data collected from IGC experiments at infinite dilution are used for the calculation of the thermodynamic parameters of adsorption, dispersive components of the surface free energies, and the acid/base constants.

Key words: IGC • Glycidyl methacrylate based copolymers •

Ključne reči: IGC • Kopolimeri na bazi glicidilmetakrilata •